



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|---|-----------|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : A23K 1/16, A61K 9/14, 9/16, C01B 33/193 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 99/07237 (43) Date de publication internationale: 18 février 1999 (18.02.99) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01743 (22) Date de dépôt international: 5 août 1998 (05.08.98) (30) Données relatives à la priorité: 97 10250 6 août 1997 (06.08.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): VIOT, Jean-François [FR/FR]; 4, impasse Chantemerle, F-69540 Irigny (FR). (74) Mandataire: DELENNE, Marc; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). | | (81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> |
| (54) Title: COMPOSITION COMPRISING A LIQUID ABSORBED ON A SUPPORT BASED ON PRECIPITATE SILICA (54) Titre: COMPOSITION COMPRENANT UN LIQUIDE ABSORBE SUR UN SUPPORT A BASE DE SILICE PRECIPITEE (57) Abstract <p>The invention concerns a conditioned composition comprising at least a liquid absorbed on a support containing a precipitated silica, said silica being in the form of substantially spherical beads and having: a mean pellet size greater than 150 μm; a filling density in compact state (DRT) greater than 0.29; a oversize rate for a grid with mesh aperture size of 75 μm of at least 92 wt. %. The invention also concerns the use of such a silica as a support for liquid.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne une composition conditionnée comprenant au moins un liquide absorbé sur un support contenant une silice précipitée, cette silice se présentant sous forme de billes sensiblement sphériques et possédant: une taille moyenne des billes supérieure à 150 μm, une densité de remplissage à l'état tassé (DRT) supérieure à 0.29, un taux de refus au tamis ayant une ouverture de mailles de 75 μm d'au moins 92 % en poids. Elle concerne également l'utilisation d'une telle silice comme support de liquide.</p> | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Brésil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CM | Cameroun | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakhstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

COMPOSITION COMPRENANT UN LIQUIDE ABSORBE SUR UN SUPPORT
A BASE DE SILICE PRECIPITEE

5 La présente invention concerne une composition comprenant un liquide, notamment un complément liquide d'alimentation animale, absorbé sur un support à base d'une silice précipitée particulière.

Elle est également relative à l'utilisation de cette silice comme support de liquide.

10 Il est connu de conditionner des liquides, notamment des additifs d'alimentation animale, sur des supports solides, en particulier sur un support silice. Ce conditionnement a généralement pour but de transformer un liquide non ou difficilement manipulable en poudre fluide pouvant être stockée facilement, par exemple en sac, et manipulable plus aisément, et pouvant aussi se disperser sans difficulté et bien se mélanger à d'autres constituants solides divisés.

15 Dans l'exposé qui suit, on entend par composition conditionnée la composition ainsi obtenue, c'est-à-dire un liquide absorbé sur un support silice.

20 Cette composition conditionnée doit pouvoir être manipulée facilement, ce qui implique une bonne fluidité et un faible poussierage. Elle doit également présenter une teneur assez importante en matière active (liquide), ainsi qu'une densité élevée. Ces différentes exigences sont parfois contradictoires et ne sont pas souvent remplies par les supports silices de l'art antérieur.

Ainsi, l'objet principal de l'invention est de fournir une nouvelle présentation de composition conditionnée possédant de plus, de manière avantageuse, à la fois une bonne fluidité, un poussierage très faible voire nul et une densité élevée.

25 La Demanderesse a trouvé que, dans ce but, l'utilisation d'une silice précipitée ayant, entre autres, une morphologie bien spécifique, en l'occurrence une présentation sous forme de billes sensiblement sphériques, et une taille moyenne des particules relativement élevée, en tant que support pour liquides, notamment pour la vitamine E (ou son acétate), était particulièrement satisfaisante.

30 Dans l'exposé qui suit, la taille moyenne des particules est mesurée selon la norme NF X 11507 (décembre 1970) par tamisage à sec et détermination du diamètre correspondant à un refus cumulé de 50 %.

La densité de remplissage à l'état tassé (DRT) est déterminée selon la norme NF T 30-042.

35 La prise d'huile DOP est mesurée selon la norme NF T 30-022 (mars 1953) en mettant en œuvre le dioctylphtalate.

Les volumes poreux donnés sont mesurés par porosimétrie au mercure ; la préparation de chaque échantillon peut se faire comme suit : chaque échantillon est

préalablement séché pendant 2 heures en étuve à 200 °C, puis placé dans un récipient à essai dans les 5 minutes suivant sa sortie de l'étuve et dégazé sous vide, par exemple à l'aide d'une pompe à tiroirs rotatifs ; les diamètres de pores sont calculés par la relation de WASHBURN avec un angle de contact θ égal à 140° et une tension superficielle γ égale à 484 Dynes/cm (porosimètre MICROMERITICS 9300).

La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER - EMMET - TELLER décrite dans "The journal of the American Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme NF T 45007 (novembre 1987).

La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme NF T 45007 (novembre 1987) (5.12).

Le temps d'écoulement t_e des compositions conditionnées, qui illustre leur coulabilité, est mesuré par passage de 50 grammes de produit à travers un silo en verre d'orifice calibré : diamètre du cylindre : 50 mm ; hauteur du cylindre : 64 mm ; angle de cône : 53 ° ; diamètre de passage à la base du cône : 8 mm. Selon cette méthode, on remplit le silo, fermé à sa base, à l'aide de 50 grammes de produit ; puis on ouvre sa base et on note après écoulement total desdits 50 grammes le temps de passage, dit temps d'écoulement t_e , du produit.

L'angle de talus est mesuré selon la norme NF T 20-221.

La composition selon l'invention comprend au moins un liquide absorbé sur un support contenant une silice précipitée, ladite silice précipitée se présentant sous forme de billes sensiblement sphériques et possédant :

- une taille moyenne des billes supérieure à 150 μm ,
- une densité de remplissage à l'état tassé (DRT) supérieure à 0,29,
- un taux de refus au tamis ayant une ouverture de mailles de 75 μm d'au moins

92 % en poids.

Ainsi, la silice précipitée utilisée dans la composition conditionnée selon l'invention se présente sous une forme très particulière, en l'occurrence sous forme de billes sensiblement sphériques.

La taille moyenne desdites billes est supérieure à 150 μm , et, avantageusement, égale à au moins 200 μm ; en général, elle est d'au plus 320 μm , de préférence d'au plus 300 μm ; elle peut être comprise entre 200 et 290 μm , en particulier entre 210 et 285 μm , par exemple entre 215 et 280 μm . Cette taille peut notamment être comprise entre 260 et 280 μm .

Ladite silice précipitée présente une densité assez élevée : sa densité de remplissage à l'état tassé (DRT) est supérieure à 0,29. Elle est de préférence d'au moins 0,30, en particulier d'au moins 0,31. Elle peut être d'au moins 0,32.

Cette silice présente un taux de refus au tamis ayant une ouverture de mailles de 75 μm d'au moins 92 % en poids, de préférence d'au moins 93 % en poids. Ceci signifie

qu'au moins 92 % en poids, de préférence au moins 93 % en poids, des particules de cette silice sont retenus par un tamis dont l'ouverture de mailles est de 75 μm .

Ainsi, cette silice présente une teneur en poids de particules fines faible.

De manière encore plus préférée, son taux de refus au tamis ayant une ouverture
5 de mailles de 75 μm est d'au moins 94 % en poids, notamment d'au moins 95 % en poids ; il peut être par exemple d'au moins 96 % en poids, voire d'au moins 97 % en poids. Il est généralement d'au plus 98 % en poids, en particulier d'au plus 97,5 % en poids.

La silice précipitée utilisée dans la composition conditionnée selon l'invention est
10 donc peu poussiérante.

En général, elle présente une prise d'huile (DOP) d'au moins 250 ml/100g, de préférence comprise entre 250 et 280 ml/100g. Celle-ci peut être comprise entre 255 et 275 ml/100g, par exemple entre 255 et 270 ml/100g.

Ladite silice possède habituellement un volume poreux (V_{d1}) constitué par les
15 pores de diamètre inférieur à 1 μm inférieur à 1,95 cm^3/g , en particulier inférieur à 1,90 cm^3/g .

Sa surface spécifique BET est généralement comprise entre 140 et 240 m^2/g , notamment entre 140 et 200 m^2/g . Elle est par exemple comprise entre 150 et 190 m^2/g . Elle peut être en particulier comprise entre 160 et 170 m^2/g .

20 Sa surface spécifique CTAB peut être comprise entre 140 et 230 m^2/g , notamment entre 140 et 190 m^2/g . Elle est par exemple comprise entre 150 et 180 m^2/g , en particulier entre 150 et 165 m^2/g .

Elle présente en général une humidité réduite ; son taux d'humidité (perte au séchage à 105 °C pendant 2 heures) est de préférence inférieur à 5 % en poids.

25 De manière avantageuse, la silice employée dans la composition selon l'invention est issue du séchage au moyen d'un atomiseur à buses d'une suspension de silice obtenue par précipitation. De préférence, ladite suspension de silice à sécher présente un taux de matière sèche compris entre 22 et 24 % en poids, en particulier entre 22,5 et 23,5 % en poids.

30 Cette silice peut être préparée par un procédé du type comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage à l'aide d'un atomiseur à buses de cette suspension, la précipitation étant réalisée de la manière suivante :

(1) on forme un pied de cuve initial comportant au moins une partie de la quantité
35 totale de silicate engagé dans la réaction et, en général, au moins un électrolyte, la concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l, notamment à 90 g/l, et la concentration en électrolyte (sulfate de

sodium par exemple) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 g/l, par exemple inférieure à 14 g/l,

(2) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins environ 7, généralement comprise entre environ 7 et 8,

(3) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant et, le cas échéant, simultanément la quantité restante du silicate, la suspension à sécher présentant un taux de matière sèche compris entre 22 et 24 % en poids, en particulier entre 22,5 et 23,5 % en poids.

Il est à noter, d'une manière générale, que le procédé concerné est un procédé de synthèse de silice de précipitation, c'est-à-dire que l'on fait agir, dans des conditions particulières, un agent acidifiant sur un silicate.

Le choix de l'agent acidifiant et du silicate se fait d'une manière bien connue en soi.

On peut rappeler que l'on utilise généralement comme agent acidifiant un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.

L'agent acidifiant peut être dilué ou concentré ; sa normalité peut être comprise entre 0,4 et 8 N, par exemple entre 0,6 et 1,5 N.

En particulier, dans le cas où l'agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa concentration peut être comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l.

On peut par ailleurs utiliser en tant que silicate toute forme courante de silicates tels que métasilicates, disilicates et avantageusement un silicate de métal alcalin, notamment le silicate de sodium ou de potassium.

Le silicate peut présenter une concentration exprimée en silice comprise entre 40 et 330 g/l, en particulier entre 60 et 300 g/l, par exemple entre 60 et 250 g/l.

De manière générale, on emploie, comme agent acidifiant, l'acide sulfurique, et, comme silicate, le silicate de sodium.

Dans le cas où l'on utilise le silicate de sodium, celui-ci présente, en général, un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2 et 4, par exemple entre 3,0 et 3,7.

Le pied de cuve initial comprend, en général, un électrolyte. Le terme d'électrolyte s'entend ici dans son acception normale, c'est-à-dire qu'il signifie toute substance ionique ou moléculaire qui, lorsqu'elle est en solution, se décompose ou se dissocie pour former des ions ou des particules chargées. On peut citer comme électrolyte un sel du groupe des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment le sel du métal de silicate de départ et de l'agent acidifiant, par exemple le chlorure de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide chlorhydrique ou, de préférence,

le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.

Dans le cas (préféré) d'un pied de cuve de départ ne comprenant qu'une partie de la quantité totale de silicate engagé dans la réaction, on procède, dans l'étape (3), à une addition simultanée d'agent acidifiant et de la quantité restante de silicate.

Cette addition simultanée est de préférence réalisée de manière telle que la valeur du pH soit constamment égale (à +/- 0,2 près) à celle atteinte à l'issue de l'étape (2).

En général, dans une étape suivante, on ajoute au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5, en particulier entre 4 et 6,5.

Il peut être alors avantageux d'effectuer, après cette addition d'une quantité supplémentaire d'agent acidifiant, un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 2 à 60 minutes, notamment de 3 à 20 minutes.

Dans le cas d'un pied de cuve de départ comprenant la quantité totale du silicate engagé dans la réaction, on procède, dans l'étape (3), à une addition d'agent acidifiant, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5, en particulier entre 4 et 6,5.

Il peut être également alors avantageux d'effectuer, après cette étape (3), un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 2 à 60 minutes, notamment de 3 à 20 minutes.

La température du milieu réactionnel est généralement comprise entre 70 et 98 °C.

Selon une variante du procédé, la réaction est effectuée à une température constante, de préférence comprise entre 80 et 95 °C.

Selon une autre variante (préférée) du procédé, la température de fin de réaction est plus élevée que la température de début de réaction : ainsi, on maintient la température au début de la réaction de préférence entre 70 et 95 °C, puis on augmente la température, de préférence jusqu'à une valeur comprise entre 80 et 98 °C, valeur à laquelle elle est maintenue jusqu'à la fin de la réaction.

On obtient, à l'issue des étapes qui viennent d'être décrites, une bouillie de silice qui est ensuite séparée (séparation liquide-solide).

En général, ladite séparation comprend une filtration et un lavage à l'aide d'un filtre équipé d'un moyen de compactage.

Ce filtre peut être un filtre à bande équipé d'un rouleau assurant le compactage.

Néanmoins, de préférence, ce filtre est un filtre presse, la séparation comprend alors en général une filtration, un lavage puis un compactage, au moyen dudit filtre.

La suspension de silice précipitée ainsi récupérée (gâteau de filtration) est ensuite séchée par atomisation, au moyen d'un atomiseur à buses.

De manière très préférée, cette suspension doit présenter immédiatement avant son séchage un taux de matière sèche compris entre 22 et 24 % en poids, en particulier entre 22,5 et 23,5 % en poids.

Il y a lieu de noter que le gâteau de filtration n'est pas toujours dans des conditions permettant une atomisation notamment à cause de sa viscosité élevée. D'une manière connue en soi, on soumet alors le gâteau à une opération de délitage. Cette opération peut être réalisée par passage du gâteau dans un broyeur de type colloïdal ou à bille. Le délitage est généralement effectué en présence d'un composé de l'aluminium, en particulier d'aluminate de sodium. L'opération de délitage permet notamment d'abaisser la viscosité de la suspension à sécher ultérieurement.

La Demanderesse a découvert que la silice précipitée définie plus haut, donc ayant une morphologie bien spécifique, en l'occurrence une présentation sous forme de billes sensiblement sphériques, et denses, une taille moyenne des particules relativement élevée, présentait une bonne fluidité et un caractère peu poussiérant, et convenait particulièrement bien au conditionnement des liquides.

A titre de liquides, on peut notamment citer les liquides organiques tels que les acides organiques, les agents tensio-actifs, par exemple utilisés en détergence, du type anionique tels que les sulfonates ou du type non ionique tels que les alcools, les additifs organiques pour caoutchouc, les pesticides. On peut utiliser à titre de liquides des agents conservateurs (acide phosphorique, acide propionique notamment), des arômes, des colorants.

La Demanderesse a constaté que la silice précipitée décrite précédemment était particulièrement adaptée au conditionnement des compléments liquides d'alimentation, notamment d'alimentation animale.

Ainsi, le liquide contenu dans la composition conditionnée conforme à l'invention est de préférence un complément liquide d'alimentation animale. On peut notamment citer la choline, le chlorhydrate de choline, les vitamines telles que les vitamines A, B, C, D, K et, de préférence, la vitamine E (ou son acétate).

L'opération d'absorption du liquide sur le support à base de ladite silice précipitée peut s'effectuer de manière classique, en particulier par pulvérisation du liquide sur la silice dans un mélangeur.

Si la quantité de liquide absorbé dépend en général de l'application recherchée, la composition selon l'invention présente habituellement, notamment dans le cas de la vitamine E (ou de son acétate), une teneur en liquide d'au moins 50 % en poids, en particulier comprise entre 50 et 65 % en poids, notamment entre 50 et 60 % en poids

(par rapport au poids total de la composition) ; elle peut être par exemple comprise entre 52 et 56 % en poids.

Des teneurs en liquide encore supérieures peuvent être utilisées, notamment dans le cas du chlorhydrate de choline.

5 La composition conditionnée selon l'invention, du fait de la présence de la silice précipitée ayant les caractéristiques sus-mentionnées, présente, de manière avantageuse, un poussierage très faible voire nul et une excellente fluidité, combinés à une densité élevée.

10 Ainsi, de manière préférée, ladite silice précipitée confère à cette composition, en particulier dans le cas de la vitamine E (ou de son acétate), un taux de refus au tamis ayant une ouverture de mailles de 75 μ m d'au moins 97 % en poids, notamment d'au moins 98 % en poids. Ce taux, en particulier dans le cas de la vitamine E (ou de son acétate), est préférentiellement d'au moins 99 % en poids, par exemple d'au moins 99,5 % en poids, voire d'au moins 99,7 % en poids ; il peut même être d'au moins 99,8 % en poids. Cette composition présente ainsi une teneur en poids de particules fines extrêmement faible. Elle est donc très peu ou même pas du tout poussièreuse.

20 De plus, la composition conditionnée selon l'invention, en particulier dans le cas de la vitamine E (ou de son acétate), présente, de manière préférée, un temps d'écoulement t_f (mesuré pour 50 grammes de produit et pour un diamètre de passage de 8 mm) inférieur à 10 secondes, notamment inférieur à 9 secondes et, par exemple, d'au plus 8 secondes, ce qui témoigne de son excellente fluidité.

Il peut être noté que l'angle de talus de cette composition, notamment dans le cas de la vitamine E (ou de son acétate), est généralement d'au plus 31 °, et peut être inférieur à 30 °.

25 La composition conditionnée conforme à l'invention, en particulier dans le cas de la vitamine E (ou de son acétate), présente habituellement une densité de remplissage à l'état tassé (DRT) d'au moins 0,63, par exemple d'au moins 0,65, et peut être d'au moins 0,70.

30 L'invention a également pour objet l'utilisation de la silice précipitée décrite précédemment comme support de liquide, tel que par exemple l'un des liquides cités plus haut.

L'exemple suivant illustre l'invention sans toutefois en limiter la portée.

35 EXEMPLE

1) Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

- 345 litres d'eau

- 7,5 kg de Na_2SO_4

- 586 litres de silicate de sodium aqueux présentant un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,5 et une densité à 20 °C égale à 1,133.

5 La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est ainsi de 85 g/l. Le mélange est alors porté à une température de 79 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit ensuite 386 litres d'acide sulfurique dilué, de densité à 20 °C égale à 1,050, jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 8,0. La température de la réaction est de 79 °C
10 pendant les 25 premières minutes ; elle est ensuite portée de 79 à 86 °C en 15 minutes, puis maintenue à 86 °C jusqu'à la fin de la réaction.

On introduit ensuite (c'est-à-dire lorsque le pH du milieu réactionnel a atteint la valeur de 8,0) conjointement dans le milieu réactionnel 83 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 134 litres d'acide sulfurique, également du type décrit
15 ci-avant, cette introduction simultanée d'acide et de silicate étant réalisée de manière telle que le pH du milieu réactionnel, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à $8,0 \pm 0,1$. Après introduction de la totalité du silicate, on continue à introduire de l'acide dilué pendant 9 minutes de manière à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 5,2. Après cette introduction d'acide, on maintient la
20 bouillie réactionnelle obtenue pendant 5 minutes sous agitation.

La durée totale de la réaction est de 119 minutes.

On obtient ainsi une bouillie ou suspension de silice précipitée qui est ensuite filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse à plateaux verticaux (lesdits plateaux étant équipés de membrane déformable permettant de comprimer le gâteau de filtration par
25 introduction d'air sous pression), à une pression de 7,5 bars et pendant le temps nécessaire afin d'obtenir un gâteau de silice dont la perte au feu est égale à 77,1 % (donc un taux de matière sèche de 22,9 % en poids).

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO_2 de
30 3000 ppm). Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 6,6, est séchée au moyen d'un atomiseur à buses.

La silice précipitée obtenue P1 se présente sous forme de billes sensiblement sphériques et possède les caractéristiques supplémentaires suivantes :

| | | |
|----|---|-------------------|
| 35 | - taille moyenne des particules | 270 μm |
| | - DRT | 0,31 |
| | - taux de refus au tamis 75 μm | 96,7 % |
| | - prise d'huile DOP | 265 ml/100g |

- volume poreux (V_{d1}) constitué
par les pores de $d < 1 \mu\text{m}$ $< 1,90 \text{ cm}^3/\text{g}$
- surface spécifique BET $165 \text{ m}^2/\text{g}$
- surface spécifique CTAB $156 \text{ m}^2/\text{g}$

5

2) On met de la vitamine E sur un support formé par la silice P1 préparée en 1).

La mise sur support de la vitamine E s'effectue dans un mélangeur en V de 7 litres tournant à 20 tours/min, avec un axe intérieur tournant à 1900 tours/min, muni de plaques au travers desquelles est pulvérisée la vitamine E et sur lesquelles sont fixés des couteaux émotteurs.

10

On charge la totalité de la silice P1 dans le mélangeur, puis on pulvérise la vitamine E (à une température de 70°C et à un débit de 100 ml/min) sur cette silice. On mélange pendant 15 minutes, puis on homogénéise durant 2 minutes supplémentaires.

15

La composition conditionnée alors obtenue contient 45 % en poids de silice précipitée P1 et 55 % en poids de vitamine E et possède les caractéristiques supplémentaires suivantes :

- taux de refus au tamis $75 \mu\text{m}$ $99,7 \%$
- temps d'écoulement t_e 8 secondes
- angle de talus $29,9^\circ$
- DRT $> 0,65$

20

Ainsi, cette composition conditionnée à base d'un support silice précipitée, sous forme de billes sensiblement sphériques, présente une très bonne fluidité (ce qui est illustré notamment par un faible temps d'écoulement t_e) et n'est pas du tout poussiérante (ce qui est illustré en particulier par un taux de refus au tamis ayant une ouverture de mailles de $75 \mu\text{m}$ très élevé), tout en ayant une forte densité.

25

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition conditionnée comprenant au moins un liquide absorbé sur un support contenant une silice précipitée, caractérisée en ce que ladite silice se présente sous forme de billes sensiblement sphériques et possède :
- une taille moyenne des billes supérieure à 150 μm ,
 - une densité de remplissage à l'état tassé (DRT) supérieure à 0,29,
 - un taux de refus au tamis ayant une ouverture de mailles de 75 μm d'au moins 92 % en poids.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la dite silice possède une taille moyenne des billes d'au moins 200 μm , en particulier comprise entre 200 et 290 μm .
- 15 3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que ladite silice possède une densité de remplissage à l'état tassé d'au moins 0,30, en particulier d'au moins 0,31.
- 20 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ladite silice possède un taux de refus au tamis ayant une ouverture de mailles de 75 μm d'au moins 93 % en poids, en particulier d'au moins 94 % en poids.
- 25 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ladite silice possède une prise d'huile DOP d'au moins 250 ml/100g, de préférence comprise entre 250 et 280 ml/100g, en particulier entre 255 et 275 ml/100g.
- 30 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la dite silice possède un volume poreux (V_{d1}) constitué par les pores de diamètre inférieur à 1 μm inférieur à 1,95 cm^3/g , en particulier inférieur à 1,90 cm^3/g .
- 35 7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ladite silice est issue du séchage au moyen d'un atomiseur à buses d'une suspension de silice obtenue par précipitation.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que ladite suspension de silice présente, avant séchage, un taux de matière sèche compris entre 22 et 24 % en poids, de préférence entre 22,5 et 23,5 % en poids.

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ladite composition présente une teneur en liquide d'au moins 50 % en poids, en particulier comprise entre 50 et 65 % en poids.
- 5 10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que ledit liquide est un agent conservateur, un arôme, un colorant, un complément liquide d'alimentation animale.
- 10 11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ledit liquide est la vitamine E ou l'acétate de vitamine E.
- 15 12. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que ladite composition possède un taux de refus au tamis ayant une ouverture de mailles de 75 μm d'au moins 97 % en poids, en particulier d'au moins 98 % en poids.
- 20 13. Composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que ladite composition présente un temps d'écoulement t_e , pour 50 grammes et pour un diamètre de passage de 8 mm, inférieur à 10 secondes, de préférence inférieur à 9 secondes.
- 25 14. Utilisation d'une silice précipitée comme support de liquide, notamment de complément liquide d'alimentation animale, caractérisée en ce que ladite silice se présente sous forme de billes sensiblement sphériques et possède :
- 30 - une taille moyenne des billes supérieure à 150 μm , de préférence supérieure à 200 μm ,
- une densité de remplissage à l'état tassé (DRT) supérieure à 0,29, de préférence d'au moins 0,30,
- un taux de refus au tamis ayant une ouverture de mailles de 75 μm d'au moins 92 % en poids, de préférence d'au moins 93 % en poids.
- 35 15. Utilisation selon la revendication 14, caractérisée en ce que ladite silice possède une prise d'huile DOP d'au moins 250 ml/100 g, de préférence comprise entre 250 et 280 ml/100 g.
16. Utilisation selon l'une des revendications 14 et 15, caractérisée en ce que la dite silice possède un volume poreux (V_{d1}) constitué par les pores de diamètre inférieur à 1 μm inférieur à 1,95 cm^3/g , en particulier inférieur à 1,90 cm^3/g .

17. Utilisation selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisée en ce que ladite silice est issue du séchage au moyen d'un atomiseur à buses d'une suspension de silice obtenue par précipitation, ladite suspension de silice présentant de préférence, avant séchage, un taux de matière sèche compris entre 22 et 24 % en poids.

5

18. Utilisation selon l'une des revendications 14 à 17, caractérisée en ce que ledit liquide est la vitamine E ou l'acétate de vitamine E.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 98/01743

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A23K1/16 A61K9/14 A61K9/16 C01B33/193

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A23K A61K C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|--------------------------|
| Y | EP 0 345 109 A (RHONE-POULENC) 6 December 1989 | 1, 14 |
| X | see the whole document | 3, 5, 7-11, 15, 18 |
| Y | US 4 617 294 A (KRIVAK) 14 October 1986 | 1, 14 |
| X | see column 1, line 56 - column 4, line 9 | 4, 9-11, 18 |
| A | US 4 717 561 A (KRIVAK) 5 January 1988 see column 1, line 63 - column 4, line 32 | 1, 11, 14, 18 |
| A | US 4 775 540 A (HERTEL) 4 October 1988 see column 1, line 52 - column 3, line 18 | 1, 9 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 November 1998

Date of mailing of the international search report

02/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 3* 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wendling, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01743

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 345109 A | 06-12-1989 | FR 2631620 A | 24-11-1989 |
| | | AU 3496789 A | 23-11-1989 |
| | | CN 1042132 A,B | 16-05-1990 |
| | | CN 1086740 A,B | 18-05-1994 |
| | | DE 68909113 D | 21-10-1993 |
| | | DE 68909113 T | 17-03-1994 |
| | | DK 240589 A | 20-11-1989 |
| | | ES 2058568 T | 01-11-1994 |
| | | FI 892410 A | 20-11-1989 |
| | | JP 1801239 C | 12-11-1993 |
| | | JP 2044023 A | 14-02-1990 |
| | | JP 5005768 B | 25-01-1993 |
| | | KR 9409929 B | 19-10-1994 |
| | | SU 1836290 A | 23-08-1993 |
| | | US 5635214 A | 03-06-1997 |
| US 4617294 A | 14-10-1986 | US 4717561 A | 05-01-1988 |
| US 4717561 A | 05-01-1990 | US 4617294 A | 14-10-1986 |
| | | CA 1294829 A | 28-01-1992 |
| | | US 4714033 A | 22-12-1987 |
| US 4775540 A | 04-10-1990 | DE 3409063 A | 19-09-1985 |
| | | CA 1223604 A | 30-06-1987 |
| | | DE 3562866 A | 30-06-1988 |
| | | EP 0158120 A | 16-10-1985 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. e Internationale No
PCT/FR 98/01743

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A23K1/16 A61K9/14 A61K9/16 C01B33/193

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou a la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 A23K A61K C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| Y | EP 0 345 109 A (RHONE-POULENC) 6 décembre 1989 | 1, 14 |
| X | voir le document en entier | 3, 5, 7-11, 15, 18 |
| Y | US 4 617 294 A (KRIVAK) 14 octobre 1986 | 1, 14 |
| X | voir colonne 1, ligne 56 - colonne 4, ligne 9 | 4, 9-11, 18 |
| A | US 4 717 561 A (KRIVAK) 5 janvier 1988 voir colonne 1, ligne 63 - colonne 4, ligne 32 | 1, 11, 14, 18 |
| A | US 4 775 540 A (HERTEL) 4 octobre 1988 voir colonne 1, ligne 52 - colonne 3, ligne 18 | 1, 9 |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cite pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cite pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 novembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/12/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Wendling, J-P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der le Internationale No

PCT/FR 98/01743

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 345109 A | 06-12-1989 | FR 2631620 A | 24-11-1989 |
| | | AU 3496789 A | 23-11-1989 |
| | | CN 1042132 A,B | 16-05-1990 |
| | | CN 1086740 A,B | 18-05-1994 |
| | | DE 68909113 D | 21-10-1993 |
| | | DE 68909113 T | 17-03-1994 |
| | | DK 240589 A | 20-11-1989 |
| | | ES 2058568 T | 01-11-1994 |
| | | FI 892410 A | 20-11-1989 |
| | | JP 1801239 C | 12-11-1993 |
| | | JP 2044023 A | 14-02-1990 |
| | | JP 5005768 B | 25-01-1993 |
| | | KR 9409929 B | 19-10-1994 |
| | | SU 1836290 A | 23-08-1993 |
| | | US 5635214 A | 03-06-1997 |
| US 4617294 A | 14-10-1986 | US 4717561 A | 05-01-1988 |
| US 4717561 A | 05-01-1900 | US 4617294 A | 14-10-1986 |
| | | CA 1294829 A | 28-01-1992 |
| | | US 4714033 A | 22-12-1987 |
| US 4775540 A | 04-10-1900 | DE 3409063 A | 19-09-1985 |
| | | CA 1223604 A | 30-06-1987 |
| | | DE 3562866 A | 30-06-1988 |
| | | EP 0158120 A | 16-10-1985 |